

Approved For Release STAT
2009/08/31 :
CIA-RDP88-00904R000100130

Dec 1988

Approved For Release
2009/08/31 :
CIA-RDP88-00904R000100130



**Вторая Международная конференция
Организации Объединенных Наций
по применению атомной энергии
в мирных целях**

A/CONF/15/P/2310
USSR
ORIGINAL: RUSSIAN

Не подлежит оглашению до официального сообщения на Конференции

СОРБИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ СТРОНЦИЯ И ЦЕЗИЯ В ПОЧВАХ

В.М. Клещковский, Л.Н. Соколова и Г.Н. Целищева

Способность почв и грунтов сорбировать микроколичества стронция, цезия и некоторых других элементов, к числу которых принадлежат продукты деления, играет важную роль в качестве фактора, влияющего на общий характер миграции радиоактивных веществ, распространяющихся в природе вследствие осуществления в широких масштабах процесса деления атомных ядер.

Сорбция радиоактивных продуктов деления препятствует их передвижению по профилю почвы, проникновению в грунтовые воды и обуславливает аккумуляцию выпадающих на поверхность земли долгоживущих продуктов деления в верхних горизонтах почв. В обрабатываемых почвах эта аккумуляция ограничивается преимущественно пахотным слоем, а на естественных лугах, пастбищах и вообще не подвергающихся вспашке полях, основная масса долгоживущих продуктов деления, выпадающих на поверхность земли, концентрируется, главным образом в самом верхнем слое почвы (1).

С точки зрения дальнейшей судьбы попадающих в почву продуктов деления и их вовлечения в биологические цепи, сорбция почвами имеет двоякое значение. С одной стороны, поглощение почвой, как правило, снижает размеры поступления в растения сорбированных продуктов деления по сравнению с поступлением тех же веществ из водного раствора или из такой среды, как кварцевый песок, применяемый при поставке вегетационных опытов в песчаных культурах (2). С другой стороны, аккумуляция сорбированных продуктов деления в верхних горизонтах почв, в зоне наибольшего распространения корней растений, способствует их поглощению растениями, а следовательно, и большему накоплению продуктов деления в урожае,

- 2 -

Чем это ищет место при свободном передвижении выпавших радиоактивных веществ в более глубокие горизонты почвы и в подпочву.

Значение этих факторов неодинаково для различных элементов, к которым принадлежат радиоактивные продукты деления. Некоторые из них отличаются вообще относительно малой способностью к накоплению в надземных органах растения не только при поступлении из почвы, но также и при поступлении из водного раствора или песка. К числу таких элементов, микроколичества которых задерживаются преимущественно корневой системой и лишь в очень малой доле поступают в надземную часть растений относятся, например, цирконий и рутений (3, 4). Поэтому несмотря на то, что микроколичества циркония и рутения далеко неодинаково интенсивно и с неодинаковой полнотой сорбируются почвами, эти различия не сильно сказываются на поступлении в надземные части растения радиоактивных изотопов этих элементов из загрязненной почвы. Иначе обстоит дело с такими элементами как стронций и цезий. Стронций и цезий легко поступают в корни растения из водного раствора и быстро передвигаются из корней в надземные органы. В этих условиях сорбция почвами оказывает весьма существенное влияние на поступление микроколичеств соответствующих элементов в растения и их накопление в урожае. Сорбция радиоцезия почвами очень сильно сказывается на его поступлении в растения. В меньшей степени, как правило, но все же весьма заметно снижается вследствие сорбции в почве поступление в растения радиоактивного стронция. При этом большое значение имеет неодинаковая прочность связывания в почвах микроколичеств стронция и цезия и их способность к десорбции. Это приводит к тому, что поступление этих двух элементов в растения сильно зависит от типа почвы и от тех изменений в свойствах почв, которые связаны с ее вспомогательной способностью (3-4).

Все сказанное обуславливает интерес к изучению специфики поведения в почвах микроколичеств таких элементов как стронций и цезий. То обстоятельство, что среди радиоактивных продуктов деления изотопы стронция (Sr^{90}) и цезия (Cs^{137}) являются одними из наиболее долгоживущих и, следовательно, способны в течение длительного времени акумулироваться в почвах, в свою очередь повышает интерес к изучению поведения в почвах микроколичеств именно этих двух элементов.

Главной особенностью, характеризующей поведение радиоактивных изотопов стронция и цезия в почвах по сравнению с другими продуктами деления, является их участие в процессах обменного по-

- 3 -

Глощения, подчиняющихся тем общим закономерностям, которые были установлены классическим учением о поглотительной способности почв. Однако исследование сорбции стронция и цезия при помощи радиоизотопного метода позволяет изучать процессы взаимодействия микроколичеств этих элементов с почвами в той области концентраций, которая без применения метода радиоактивных изотопов оставалась недоступной для наблюдения.

Как было отмечено ранее (2), одной из важных особенностей сорбционного процесса, в котором участвуют микроколичества радиоактивных продуктов деления, является сохранение чрезвычайно широкого отношения между величиной ёмкости поглощения сорбента и степенью ее заполнения тем или другим радиоактивным микрокомпонентом. В этих условиях можно принять, что взаимодействующие с сорбентом ионы микрокомпонента не конкурируют между собой за места на сорбирующей поверхности, так как по отношению к этим ионам насыщенность сорбента всегда остается предельно низкой. Было показано, что это обстоятельство приводит к своеобразному типу распределения сорбирующихся продуктов деления в почве в динамических условиях - при просачивании через колонку почвы последовательных порций активного раствора (2). Если присутствующие в растворе макрокомпоненты не вызывают изменения сорбционных свойств почвы в такой колонке, то относительное распределение активности по высоте в некоторых пределах сохраняется постоянным, независимым от концентрации микрокомпонента и объема пропущенного через колонку раствора.

В статистических условиях равновесие между активным раствором в процессах обменно-ионного поглощения с участием микроколичеств радиоактивных веществ в общем подчиняется закону действующих масс. Однако и в этих условиях надо считаться с той спецификой, которая обусловлена крайне низкой концентрацией микрокомпонентов в растворе и в сорбенте: если изменение концентрации макрокомпонента в такой системе оказывает существенное влияние на распространение микрокомпонента между раствором и сорбентом, то изменение массы микрокомпонента в той же системе практически никакого влияния на распределение макрокомпонента не оказывает.

Если воспользоваться применительно к данному случаю схемой обменного поглощения ионов



- 4 -

где M - ионы макрокомпонента, μ -ионы микрокомпонента и H - поглощающий комплекс почвы, то можно видеть, что при данной концентрации макрокомпонента / M / отношение

$$\frac{H\mu}{HM} \cdot \frac{[\mu]}{M} = K \quad //$$

должно было бы оставаться постоянным независимо от концентрации микрокомпонента в системе. Фактически, в сорбционных опытах с почвами в таких условиях, когда концентрацию макрокомпонентов в растворе можно считать практически неизменной, величина этого отношения не всегда остается постоянной. Наблюдающиеся в экспериментах отклонения могут быть объяснены различными причинами, обусловленными сложностью процесса взаимодействия такого сорбента как почва с раствором, этот процесс лишь в первом приближении отвечает схеме, выраженной уравнениями / 1 / и / 2 /, не отражающими всей сложности явления.

При изучении сорбции в почвах радиостронция и радиоцезия заслуживает внимания вопрос о взаимосвязи между поведением з почвенных процессах микролицеств этих элементов и сходных с ними по химическим свойствам макроэлементов, присутствующих в почвах и усваиваемых из почвы растениями в макролицествах. Как известно, при рассмотрении путей миграции стронция - 90 в биологических цепях большое значение придают соотношению между стронцием и кальцием (5-7). Благодаря близости химических свойств этих элементов, в процессах с участием макролицеств кальция и микролицеств стронция кальций можно рассматривать условно в качестве "нейзотопного носителя" радиостронция.

23/6

Заметим, что этого типа взаимоотношения между двумя элементами отличаются от классического случая так называемого антагонизма ионов (8, 9). Так, если например при поступлении макролицеств кальция в растение, микролицество радиостронция увлекается вместе с кальцием и соотношение между Sr^{90} и Са при этом не изменяется, то чем больше поступит в растение кальция, тем больше вместе с ним поступит и радиостронция. Никакого антагонизма, следовательно, здесь не будет. Далее, если количество Sr^{90} в среде остается постоянным, а концентрация кальция возрастет и пропорционально увеличению концентрации кальция возрастет его поступление, то и в этом случае "антагонизм" отсутствует. И только если в аналогичных условиях поступление кальция с увеличением его концентрации в среде будет возрастать непропорционально дозе, а

- 5 -

в меньших размерах, то только тогда возникает явление, внешне напоминающее антагонизм, но никакого отношения к антагонизму, по существу, не имеющее.

Характеристикой поведения такой пары, как Sr⁹⁰ и Ca, с данной точки зрения может служить сохранение или нарушение постоянства соотношения между ними в ходе того или другого процесса. В последнем случае, т.е. при изменении соотношения, между Sr⁹⁰ и Ca, говорят о дискриминации, которая характеризуется величиной отношения

$$\bar{D} = \frac{(Sr^{90}/Ca)_I}{(Sr^{90}/Ca)_{II}}, \quad /5/$$

где индексы I и II относятся к некоторому исходному (I) и некоторому конечному (II) состоянию (5-7). В приложении к сорбционному процессу в почве индекс I может относиться к исходному раствору, а индекс II - к раствору после его взаимодействия с почвой. С другой стороны, для процесса десорбции индекс I будет относиться, например, к исходному соотношению Sr⁹⁰/Ca в поглощающем комплексе, а индекс II - к соотношению Sr⁹⁰/Ca в растворе после десорбции. Мерой дискриминации в данном случае может служить отклонение отношения D от единицы. Если D = 1, то дискриминация отсутствует и в этом случае Sr⁹⁰ ведет себя, как "неизотопный радиоактивный индикатор" кальция, а кальций как неизотопный носитель радиостронция.

Таким же образом можно представить себе взаимоотношение между любой другой парой сходных по химическим свойствам элементов, один из которых присутствует в системе в макроколичествах, а второй является "неизотопным индикатором". По существу на этом представлении о "неизотопном носителе" и "неизотопном индикаторе" основываются, например, попытки использовать сравнительно более долгоживущий радиоактивный изотоп рубидия (Rb⁸⁶) вместо коротко живущих изотопов калия (K⁴², K⁴⁸) в опытах по изучению поступления, передвижения и распределения в растениях калия (IO). С этой точки зрения крайне интересным является выяснение поведения в аналогичного типа процессах таких двух элементов, как калий и цезий.

Сопоставление относительных размеров поступления в растения калия и микроколичеств радиоактивного цезия из почвы указывает на

- 6 -

большую дискриминацию цезия по отношению к калию, чем это имеет место в аналогичных случаях для стронция и кальция (11). В связи с этим возникает вопрос о той роли, которая принадлежит здесь физиологическим факторам и сорбированием процессам в почвах.

В описанных выше опытах были получены некоторые данные, позволяющие сравнить дискриминационные эффекты при сорбционных процессах в почвах с участием кальция и радиостронция, с одной стороны, и с участием калия и радиоцезия, - с другой.

Материалы и методика

В таблицах I и 2 приведены данные механического и валового анализа использованных в опытах почв трех типов: дерновоподзолистой почвы лесной опытной станции Тимирязевской сел. хоз. академии (Москва), чернозема (Сумская опыт. ст., УССР) и краснозема (из района Батуми, Груз. ССР). В таблице 3 указаны агрохимические свойства исходных почв.

Таблица I

Механический состав почв (фракции в процентах)

| Почвы | 1-0,25 мм | 0,25 - 0,05 мм | 0,05 - 0,01 мм | 0,01 - 0,005 мм | 0,005 - 0,001 мм | < 0,001 мм | Потеря при обра- ботке 0,05 н HCl |
|-------------------------|--------------|----------------------|----------------------|-----------------------|------------------------|------------------|--|
| Дерновопод- золистая | 17,8 | 13,0 | 41,1 | 7,1 | 10,3 | 9,8 | 0,9 |
| Чернозем | - | 0,8 | 50,6 | 10,9 | 9,1 | 25,7 | 2,8 |
| Краснозем | 0,4 | 18,1 | 25,6 | 9,8 | 20,5 | 23,2 | 2,3 |

2310

- 7 -

Таблица 2

Химический состав почв

| Почвы | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | CaO | MgO | MnO | K_2O | Na_2O | P_2O_5 | SO_3 | Ного-Гигро- рия от скопи- проек-ческая лива-вода ния | |
|--------------------------------|----------------|-------------------------|-------------------------|--------------|--------------|--------------|----------------------|-----------------------|------------------------|---------------|--|-----|
| Дерново- подзоло- листая | 80,4 | 7,9 | 3,6 | 1,4 | 0,12 | 0,15 | 1,21 | 0,57 | 0,10 | 0,56 | 4,5 | 1,3 |
| Чернозем | 73,4 | 9,4 | 4,6 | 2,0 | 0,40 | 0,08 | 1,60 | 0,81 | 0,20 | 0,70 | 7,9 | 3,6 |
| Красно- зем | 38,1 | 24,5 | 22,3 | 0,4 | 2,75 | 0,18 | 0,34 | 0,38 | 0,07 | 0,44 | 12,2 | 8,9 |

Таблица 3

Агрохимические свойства почв

| Почва | pH соле- вой вытяж- ки | S м.экв. 100 г. | H м.экв. 100 г. | S + H м.экв. 100 г. | V % | Подвижный Al по Со- ковому в мг/100 г |
|---------------------------|------------------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------|------|---|
| Дерновоподзоло- листая | 4,4 | 5,8 | 6,8 | 12,6 | 45,7 | 5,1 |
| Чернозем | 6,7 | 44,4 | 1,8 | 46,2 | 96,0 | нет |
| Краснозем | 4,5 | 5,9 | 44,7 | 50,6 | 11,6 | 80,6 |

В части опытов использовались те же почвы, после предварительной их обработки солями CaCl_2 или KCl_2 для замещения всей емкости поглощения катионами кальция или калия. После насыщения почвы соли удалялись отмыванием водой и дialisом до потери реакции на ион хлора.

Измерения радиоактивности растворов до и после взаимодействия с почвой производились при помощи торцовового счетчика Т-25-БФЛ в пробах раствора объемом 0,2 мл. Исходные растворы готовились так, чтобы при измерении активности такой пробы скорость счета импульсов достигала величины от 5 до 10 тыс. в минуту. Это позволяло определять остаточную активность с удовлетворительной

- 8 -

точностью в широком интервале отношений между почвой и раствором.

Для сравнительной характеристики сорбируемости продуктов деления различными почвами из растворов определенного состава была использована описанная ранее (3) методика получения кривых поглощения. Серия неодинаковых по величине навесок почвы обрабатывалась активным раствором определенного объема, и после взаимодействия с почвой измерялась остаточная активность раствора. В связи с тем, что при сорбции стронция-90 происходит нарушение равновесного соотношения между материнским стронцием и дочерним иттрием (3) измерения остаточной активности в опытах со стронцием производились после восстановления равновесия во взятой пробе. Полученные данные выражаются в процентах от исходной активности раствора и показывают ход изменения остаточной активности в зависимости от величины m/v , где m - масса почвы и v - объем активного раствора. Если это возможно по условиям опыта, то интервал отношений m/v подбирается с таким расчетом, чтобы в пределах экспериментальных точек кривой поглощения оказались пункты, отвечающие остаточной активности, близкой к величинам от 40 до 600. В описанных ниже опытах при сравнении серии кривых поглощения последнее условие не всегда соблюдалось для всех сравниваемых кривых.

Эта методика отличается большей чувствительностью по сравнению с тем, что дает сравнение сорбционных эффектов при каком то одном, заранее избранном отношении m/v . Для каждой точки кривой поглощения может быть расчитано отношение (К) между удельной активностью твердой фазы и удельной активностью раствора:

$$K = \frac{100 - x}{x} \cdot \frac{v}{m}$$

/3/

где x - остаточная активность раствора в процентах от исходной, v - объем раствора, m - навеска почвы и K - коэффициент распределения активного микрокомпонента между почвой и раствором.

Нетрудно убедиться в том, что для классического случая обменно-ионной адсорбции согласно / 2 /, величина коэффициента распределения K в уравнении / 3 / должна была бы сохраняться постоянной на всем протяжении кривой поглощения, если изменение отношения m/v не ведет к изменению концентрации и соотношения макрокомпонентов в растворе. Если активный раствор вообще не содержит сколько-нибудь значительного количества макрокомпонентов,

23/0
4

- 9 -

то подобного рода случай может иметь место, когда в почве нет или почти нет легкорастворимых солей и концентрация раствора при разных отношениях M/U в пределах экспериментальной кривой поглощения поддерживается постоянной за счет малорастворимых солей. Второй случай, когда сохраняется постоянство величины К должен был бы иметь место, если состав содержащего макрокомпоненты исходного активного раствора отвечает равновесному состоянию между этим раствором и поглощающим комплексом почвы. Наиболее полно это последнее условие может быть соблюдено, когда почва насыщена каким-либо одним катионом (например, кальцием или калием) и когда в растворе в качестве макрокомпонента присутствует тот же одноименный катион. Естественно, что в этих условиях изменение отношения M/U не может отразиться на концентрации макрокомпонента в растворе, а следовательно и не должно было бы влиять на величину коэффициента распределения К в уравнении / 3 /.

В ряде проведенных нами опытов с различными почвами и различного состава активными растворами, содержащими продукты деления, наблюдались случаи сохранения постоянства величины коэффициента распределения К, рассчитанного для всех или большей части пунктов отдельной кривой поглощения. В этих условиях средняя величина коэффициента К может служить довольно надежной количественной характеристикой сорбционной способности почвы и сорбируемости того или другого активного микрокомпонента. Если же наблюдаются более или менее закономерные изменения величины К, то они могут быть исследованы для выяснения особенностей сорбционного процесса в зависимости от свойств почвы, состава взаимодействующего с почвой раствора и других факторов.

Сравнение кривых поглощения, получаемых повторно после разных сроков взаимодействия почвы с активным раствором позволяет судить о скорости установления равновесия между раствором и почвой. Однако при использовании данной методики нет необходимости обязательно добиваться установления полного равновесия, если соблюдаются одинаковые условия взаимодействия при получении тех кривых, которые подлежат сравнению между собой.

Наряду с радиоактивными изотопами стронция и цезия, применявшимися без носителя, в опытах использовались также радиоактивные изотопы кальция (Ca^{45}) и калия (K^{42}); эти изотопы добавлялись в некоторых опытах в качестве метки к активным солевым растворам для исследования упомянутых выше дискриминационных эффектов.

- 10 -

Отношение между активностью двух радиоизотопов при их совместном присутствии в растворе определялось разными способами с учетом неодинаковой энергии бета-излучения и различий в периоде полураспада. К⁴² в присутствии Cs¹³⁷ определялся путем повторного измерения активности пробы и свидетеля сразу после взаимодействия раствора с почвой и через несколько дней, когда вследствие распада K⁴² его остаточной активностью можно было пренебречь.

При одновременном присутствии в пробе Sr⁹⁰ и Ca⁴⁵ измерения активности производились с применением экранов из пластинок слюды, поглощавших мягкое бета-излучение Ca⁴⁵ в большей степени, чем жесткое излучение Sr⁹⁰ + Cs⁹⁰.

Сорбция микроколичеств стронция и цезия почвами

В таблице 4 приведены средние значения коэффициента распределения K, рассчитанного по уравнению /3/ для опытов с тремя почвами без введения в активный раствор макрокомпонентов и с солевыми растворами (CaCl₂ и KCl) в концентрациях 0,01 и 0,1 N

Таблица 4

Сорбция микроколичеств стронция почвами

| Почвы | Значения коэффициента K по уравнению /3/ | | | | |
|--------------------------------|--|----------------------------|---------------------------|--------------|-------------|
| | Концентрация солей | | | | |
| | - | CaCl ₂ 0,01N | CaCl ₂ 0,1N | KCl 0,01N | KCl 0,1N |
| 1. Лесноводоподзолистая | 565 | 7,8 | 2,8 | 20,9 | 3,5 |
| 1а. То же, насыщенный кальцием | - | 6,9 | 2,8 | - | - |
| 2. Чернозем | 1182 | 50,3 | 10,5 | 77,7 | 23,8 |
| 2а. То же, насыщенный кальцием | - | 22,3 | 4,7 | - | - |
| 3. Краснозем | 628 | 18,9 | 3,5 | 8,7 | 2,6 |
| 3а. То же, насыщенный кальцием | - | 10,9 | 2,9 | - | - |

- 44 -

Как видно из данных таблицы 4, сорбция микроколичеств стронция почвами из солевых растворов заметно ослабляется, однако с увеличением концентрации величина K_s изменяется не строго пропорционально концентрации соли. Из растворов CaCl_2 сорбция стронция- 90 подзолистой почвой черноземом несколько ниже сорбции из растворов с KCl . В опыте с красноземом, наоборот, поскольку более сильным было поглощение Sr^{90} из раствора KCl . Предварительное замещение всех катионов в почве на кальций почти не изменило размеров сорбции Sr^{90} в дерновоподзолистой почве. Однако такое замещение заметно снижало размер сорбции стронция- 90 черноземом и красноземом.

Совершенно противоположное влияние оказывало на сорбцию микроколичеств цезия почвами предварительное замещение всех обменных катионов на калий. Из приведенных в таблице 5 данных видно, что сорбция радиоцезия красноземом и дерновоподзолистой почвами сильно возрастала при замещении всех обменных катионов в поглощающем комплексе на калий.

Таблица 5

Сорбция микроколичеств цезия почвами

| Почвы | Значения коэффициента по уравнению /3/ | | | | |
|------------------------------|--|------------------------|-----------------------|---------------------------|--------------------------|
| | Концентрация солей | | | | |
| | - | KCl 0,01 н | KCl 0,1 н | CaCl_2 0,01 н | CaCl_2 0,1 н |
| 1. Дерновоподзолистая | 1094 | 124,9 | 16,4 | 463 | 274 |
| 1а. То же, насыщенный калием | - | 376,9 | 42,7 | - | - |
| 2. Чернозем | 3017 | 687,5 | 81,0 | 1508 | 953 |
| 2а. То же, насыщенный калием | - | 651,8 | 94,3 | - | - |
| 3. Краснозем | 5192 | 95,2 | 24,6 | 361 | 284 |
| 3а. То же, насыщенный калием | - | 1187,3 | 173,3 | - | - |

В опытах с черноземом предварительное замещение всех обменных катионов на калий почти не изменяло размеров сорбции радиоцезия, тогда как сорбция его красноземом повышалась в результате такого замещения в 7-10 раз. Вместе с тем заслуживает быть отме-

- 12 -

чесшим тот факт, что сорбция радиоцезия почвами без их предварительного насыщения калием или кальцием была во много раз большей, если она происходила из раствора хлористого кальция, чем из раствора хлористого калия.

Соотношение между кальцием и стронцием при сорбционных прессах в почвах

Для случая равновесия между почвой, насыщенной каким то одним сортом катионов, с теми же катионами в растворе распределение их между раствором и поглощающим комплексом почвы может быть рассчитано по формуле

$$K = \frac{E}{100 \cdot C}, \quad /4/$$

Где Е - емкость поглощения, равная содержанию данного катиона в почве в миллиэквивалентах на 100 г и С - концентрация того катиона в растворе, выраженная в долях нормальности. Следовательно для почвы, насыщенной кальцием и находящейся в равновесии с раствором соли кальция распределение кальция между почвой и раствором отвечает величинам коэффициента К, численно равным обменной емкости поглощения Е, а для 0,1N раствора соли кальция, соответственно величинам К, равным 0,1 Е.

Сопоставляя эти величины с данными таблицы 3 и 4 можно сделать вывод о том, что распределение радиостронция между почвой и раствором в системе хотя и приближается к распределению кальция в той же системе, все же не всегда строго с ним совпадает. Это яви с этим представляет большой интерес другой случай наблюдения за параллелизмом в поведении кальция и микроколичеств стронция в почвах с одновременным использованием для этой цели радиоактивных изотопов двух элементов (этот путь был применен ранее в работе (4)). В проведенных опытах радиоактивные изотопы стронция (Sr^{90}) и кальция (Ca^{45}) вводились в раствор хлористого кальция разной концентрации. Эти растворы затем взаимодействовали с почвами при разных отношениях M/V . При измерении активности отобранных проб производилось определение жесткости излучения. Так как Ca^{45} дает более мягкое излучение, чем $Sr^{90} + Sr^{90}$, то на основании подобных измерений можно судить о том, нарушается или не нарушается исходное соотношение между радиоизотопами стронция и кальция при их взаимодействии с почвой.

- 13 -

Многочисленные опыты и измерения, проделанные с этой целью показали во многих случаях полное или почти полное отсутствие каких-либо дискриминационных эффектов между Sr^{90} и Ca^{45} при их поглощении разными почвами из раствора $CaCl_2$ различной концентрации. Только в отдельных опытах с черноземом наблюдались случаи уменьшения жесткости излучения пробы раствора после его взаимодействия с почвой. В таблице 6 приведены именно эти примеры из опытов с черноземом.

Таблица 6

Изменение жесткости излучения раствора $CaCl_2$, содержащий Sr^{90} и Ca^{45} после взаимодействия с почвой. Опыт с черноземной почвой

| Число пластинок слюды | Сорбция из 0,1 норм.р-ра $CaCl_2$ | | | Сорбция из 0,01 норм.р-ра | | |
|---|-----------------------------------|------------|-----------|---------------------------|------------|-----------|
| | $m/v=0$ | $m/v=0,03$ | $m/v=0,1$ | $m/v=0$ | $m/v=0,03$ | $m/v=0,1$ |
| регистрируемая счетчиком активность в процентах | | | | | | |
| 0 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 1 | 44,3 | 41,0 | 39,6 | 43,1 | 40,2 | 39,7 |
| 2 | 30,5 | 29,7 | 27,8 | 23,7 | 24,8 | 21,9 |
| 3 | 24,4 | 25,8 | 22,9 | 25,2 | 22,3 | 20,5 |
| 4 | 20,8 | 18,4 | 18,5 | 20,9 | 16,8 | 19,5 |
| 6 | 16,8 | 15,5 | 15,1 | 18,4 | 14,7 | 15,1 |
| 8 | 14,2 | 13,9 | 13,3 | 14,1 | 12,8 | 13,5 |
| 10 | 13,7 | 11,4 | 11,2 | 13,5 | 11,0 | 11,2 |

Изменение жесткости излучения проб, отобранных после взаимодействия с почвой говорит в данном случае о несколько более интенсивной относительно сорбции радиостронция. Однако, как уже было сказано в подавляющем большинстве случаев эта тенденция отсутствовала или была выражена крайне слабо.

Соотношение между цезием и калием при сорбционных процессах в почвах

Совершенно иначе при поглощении почвами складываются взаимоотношения между двумя такими элементами как калий и цезий. Величины коэффициента распределения радиоцезия, приведенные в таблице 5 для случая сорбции микроколичеств цезия из раствора хлористо-

- 14 -

Таблица 7

Поглощение почвами, насыщенных калием, радиоизотопов цезия и калия из 0,01M и 0,1M раствора хлористого калия, содержащего K⁴² и Cs¹³⁷. Остаточная активность в процентах к активности контрольного (исходного) раствора

| Почвы | Кон-центра-ция KCl | Изо-то-пы | Отношение m/u | | | | | | |
|----------------|-----------------------|--------------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------------|--------------|--------------|
| | | | 0 | 0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,04 | 0,07 | 0,1 |
| активность в % | | | | | | | | | |
| Чернозем | 0,01 0,01 | K ⁴² Cs ¹³⁷ | 100 100 | 79,7 16,2 | 76,5 9,4 | 71,5 7,7 | 68,0 5,5 | 50,5 4,7 | 39,9 3,0 |
| Чернозем | 0,1 0,1 | K ⁴² Cs ¹³⁷ | 100 100 | 99,8 54,6 | (100) 36,4 | 93,1 28,6 | 89,4 18,1 | 84,8 12,4 | 78,5 10,1 |
| Краснозем | 0,01 0,01 | K ⁴² Cs ¹³⁷ | 100 100 | 65,1 15,8 | 56,6 8,1 | 48,8 5,3 | 44,0 3,8 | 30,2 2,3 | 26,0 1,4 |
| Краснозем | 0,1 0,1 | K ⁴² Cs ¹³⁷ | 100 100 | 100,0 42,8 | 96,2 27,4 | (100) 17,3 | 98,3 12,7 | 92,7 5,4 | 84,5 2,9 |

Таким образом, в процессе поглощения почвами две пары сходных между собой по положению в периодической системе элементов – стронций и кальций, с одной стороны, и цезий и калий, с другой, – ведут себя совершенно различно. Радиоактивные изотопы стронция и кальция переходят из раствора в состав поглощенных ионов, не изменения или почти не изменения того соотношения, в котором они находятся в растворе соли кальция, взаимодействующем с почвой. Радиоактивный же изотоп цезия при его введении в раствор соли калия, взаимодействующий с почвой насыщенной калием, переходит в поглощенное состояние гораздо быстрее и полнее, чем одновременно с ним находящийся в растворе радиоактивный изотоп калия.

Это различие поведения в почвах микролицеств стронция и микролицеств цезия связано, очевидно, с гораздо большей прочностью фиксации в сорбированном состоянии микролицеств цезия, чем микролицеств стронций.

- 11 -

го калия почвами, насыщенными калием, оказываются во много раз выше величин коэффициента распределения калия, которые могут быть рассчитаны по уравнению /4/. Если бы распределение калия в системе ИК + КС€ между раствором и поглощающим комплексом почвы было пропорциональным распределению радиоцезия, то для чернозема, например, это должно было бы отвечать емкости поглощения около 1000 мэкв на 100 г почвы, тогда как на самом деле эта емкость в десятки раз меньше.

Отсутствие параллелизма в распределении калия и микроколичеств цезия между поглощающим комплексом почвы и раствором подтверждается опытом с введением в систему ИК + КС€ радиоактивных изотопов двух элементов: калия (K^{42}) и цезия (Cs^{137}). Для определения каждого из этих изотопов измерения радиоактивности проводились в разные сроки. Непосредственно после проведения сорбционного опыта и отбора проб раствора осуществлялись немедленно измерения суммарной активности, обусловленной радиоактивными изотопами калия (K^{42}) и цезия (Cs^{137}). Затем вторичное измерение активности тех же проб производилось после промежутка времени, достаточного для исчезновения активности за счет распада коротко живущего изотопа калия. Эти измерения давали активность цезия, а по разности находилась первоначальная (к моменту окончания сорбционного эксперимента) радиоактивность K^{42} .

В таблице 7 приводятся несколько примеров, характеризующих полученные результаты.

Для большей наглядности мы приводим здесь данные определения активности K^{42} и Cs^{137} после сорбции, выраженные в процентах к содержанию этих изотопов в контролльном растворе (без его взаимодействия с почвой).

- 1 -

Надо заметить, что наблюдаемый в данных опытах относительный малый переход радиоактивного изотопа калия из раствора в поглощающий комплекс, предварительно насыщенной калием почви, представляет довольно своеобразное явление, говорящее о возможности неполного участия в кинетическом обмене сорбированных почвой ионов калия. Это явление говорит о возможности такого состояния части поглощенных ионов калия в почве, которые оказываются при некоторых условиях как бы латентными по отношению к изотопному общему катионам.

Понятие о латентных ионах, введенное в свое время Е.Н. Гапоном (12) при рассмотрении сорбционных равновесий в почвах,似乎 можно считать применимым к данному случаю.

Сопоставляя приведенные в таблице 7 величины можно оценить относительные размеры дискриминации калия и цезия при переходе из раствора в поглощенное состояние. Для этого удобно воспользоваться как изменением соотношения между активностью K^{42} и Cs^{137} в растворе после его взаимодействия с почвой, так и вычислением того же соотношения для сорбированных ионов K^{42} и Cs^{137} . Так, например, соотношение между K^{42} и Cs^{137} в растворе после сорбции изменилось в отдельных случаях в 10, 20 и даже в 30 раз против отношения тех же изотопов в исходном растворе. При отношении почвы к раствору близком 1 : 10 наблюдалась практически почти полная сорбция радиоцезия черноземом из 0,01 N раствора KCl , а красноземом при концентрации KCl в десять раз большей. Следовательно при сорбционных процессах в почвах дискриминация цезия и калия достигает весьма больших размеров. Можно думать, что это обстоятельство является главной причиной того падения величины соотношения Cs^{137}/K , который наблюдается при переходе от почвы к растению.

23/с

З а к л ю ч е н и е

Были исследованы некоторые особенности взаимодействия почвы с растворами, содержащими микроколичества ионов стронция и цезия и макроколичества кальция и калия. В работе использована методика получения кривых поглощения радионуклидов почвами при различных отношениях между почвой и раствором и расчеты средних значений коэффициента распределения для соответствующих компонентов между почвой и раствором.

Полученные таким путем данные позволяют дать количественную

- 17 -

оценку сравнительной сорбируемости различных микрокомпонентов почвами в зависимости от свойств почв, состава активного раствора и других условий.

Подтверждено существование тесной взаимосвязи между поведением в сорбционных процессах в почвах кальция и микроличеств радиоактивного стронция. В большинстве опытов при сорбции почвами радиоактивных изотопов кальция и стронция из раствора, содержащего в качестве макрокомпонента кальций, соотношение между стронцием и кальцием сохраняется практически постоянным. Поэтому в почвенных сорбционных процессах микроличества кальция можно рассматривать с некоторой степенью приближения в качестве "нейзотопного носителя" радиоактивного стронция.

Взаимоотношения, складывающиеся благодаря этому между микроличествами стронция и кальцием в почвенных процессах, а б -видимому, также и при поступлении этих элементов из почвы в растения, отличаются от тех, которые принято обозначать понятием антагонизма. Вместе с тем несомненно, что разбавление попадающего в почву радиостронция его нейзотопным носителем - кальцием является с этой точки зрения важным фактором, определяющим в значительной степени интенсивность вовлечения радиостронция в биологические цепи, когда такое вовлечение осуществляется через звено почва - растение.

Поведение микроличеств цезия в почвах и его отношение к микроличествам такого элемента, как калий, отличаются от тех, которые характерны для стронция и кальция. Микроличества цезия, как правило, значительно сильнее сорбируются почвой, чем микроличества стронция. Из раствора, содержащего калий и радиоактивные изотопы калия и цезия, цезий сорбируется в значительно больших количествах и соотношение между этими двумя радиоизотопами в растворе после сорбции почвой резко отличается от их соотношения в исходном растворе. Дискриминация цезия и калия при сорбционных процессах в почвах, по-видимому, принадлежит важная роль в определении того соотношения между этими элементами, которое наблюдается при поступлении их из почвы в растения.

На основании наблюдений за распределением радиоактивного изотопа калия между раствором соли калия и почвой, насыщенной калием, высказано предположение о возможности существования такого состояния части сорбированных почвой ионов калия, при котором они оказываются латентными по отношению к изотопному обмену.

- 18 -

Л и т е р а т у р а

1. Чулков П.И., Курчатова Л.П., Озвук Н.Н., Вадковская С.А. Содержание Sr⁹⁰ в почве и растительном покрове в окрестностях Москвы. Почвоведение, 1957, № 4, 28
2. Клечковский В.М. (ред.), Гулякин И.В. и др. О поведении радиоактивных продуктов деления в почвах, их поступлении в растения и накоплении в урожае. 1956, Изд. АН СССР
3. Клечковский В.М. и Гулякин И.В. Поведение в почвах и растениях микроколичеств стронция, цезия, рутения и циркония. Почвоведение, 1958, № 3, 1
4. Romney E.M., Neel I.W., Nichita H., Olafson J.H., Larson K.H. - Plant uptake of Sr⁹⁰, Sr⁹¹, Ru¹⁰⁶, Cs¹³⁷ and Ce¹⁴⁴ from soils. Soil science, vol. 83, 369, 1957
5. Martin R.P., Newbould P. and Russell R.S. - Discrimination between Strontium and Calcium in Plants and Soils. International Conference on radioisotopes- in scientific research. UNESCO /NS/Ric/175, 1957
6. Comar C.L., Wasserman R.H. - Strontium-Calcium Metabolism in Man and Animals as Studied by Radioisotope Methods. International Conference on radioisotopes in Scientific research. UNESCO /NS/Ric/176, 1957
7. Comar C.L., Russell R.S., Wasserman R.H. - Strontium-Calcium Movement from Soil to Man. Science, 126, № 3272, 485, 1957
8. Menzel R.G. - Competitive uptake by plants of potassium, rubidium, cesium and calcium, strontium, barium from soils. Science, 77, 419, 1954
9. Rediske I.H., Hungate F.P. - The absorption of fission products by plants. Proceedings of the International Conference on the Peaceful uses of Atomic Energy, vol. 13, 1956
10. Burr G.O., Tanimoto T. et al. - Uses of Radioisotopes by the Hawaiian Sugar Plantations. Proceedings of the International Conference on the Peaceful uses of Atomic Energy, vol. 12, 177, 1956.

- 10 -

11. Лейпунский О.И. Радиоактивная опасность взрывов чистоводородной бомбы и обычной атомной бомбы. Атомная энергия, 1957, 3, № 12, 530
12. Гапон Е.Н. Адсорбция ионов и молекул коллоидной фракцией почвы и строение почвенных коллоидов. В кн.: Почвенный поглощающий комплекс и вопросы земледелия. 1957, Москва

■